

DOCUMENT
DOCUMENT
@: unavailable

1. JP,54-086

⑨日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

⑪公開特許公報(A)

昭54-86521

⑫Int. Cl.⁸
C 09 B 25/00識別記号 ⑬日本分類
23 A 0庁内整理番号 ⑭公開 昭和54年(1979)7月10日
6359-4H発明の数 3
審査請求 未請求

(全 11 頁)

⑮メチン染料

⑯特 願 昭53-150129

⑰出 願 昭53(1978)12月6日

優先権主張 ⑱1977年12月7日⑲西ドイツ
(DE)⑳P2754403.2⑳発 明 者 ハンス・ユルゲン・デーゲン
ドイツ連邦共和国6143ロルシュ
・シラーシュトラッセ6
同 フランツ・フアイヒトマイル
ドイツ連邦共和国6700ルーデウ
イツヒスハーフェン・ムンデン⑲発 明 者 ハイマー・シュトラッセ158
クラウス・グリヒトール
ドイツ連邦共和国6702パート・
デュルクハイム1ゼーパツヘル
・シュトラッセ96アー
⑳出 願 人 バスフ・アクチエンゲゼルシャ
フト
ドイツ連邦共和国6700ルーデウ
イツヒスハーフェン・カール
ボツシューストラッセ38
㉑代 理 人 弁理士 小林正雄

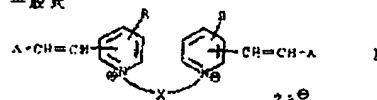
明 細 書

発明の名称

メチン染料

特許請求の範囲

1 一般式



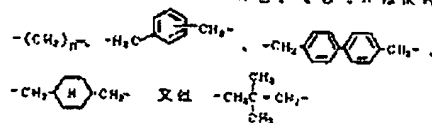
(式中Aは同一でも異なつてもよく、それぞれ
アリール基又はヘテロアリール基、A'はアミノ
基、Rは水素原子、メチル基又はエチル基、とし
てXは橋頭原子を意味し、その際メチン基は互に
又はRに結合している)で表わされるメチン染料。

2 一般式



(式中A'は塩基原子、メチン基、エチン基、
メチル基もしくはエチル基により置換されてい
てもよいN,N-ジ置換アミノフェニル基、イン

ドリル基又はカルボニル基、そしてXは次の



の残基を意味し、ここでnは2~10の数を意
味し、A[⊕]は陽電の意味を有する)で表わされる
特許請求の範囲が1項に記載の染料。

3 一般式



で表わされる化合物を、一般式

A-CHO

(これらの式中の各記号は後記の意味を有する)
で表わされるアルデヒド又はその誘導体と結合
させることを特徴とする、一般式



-115-

BEST AVAILABLE COPY

BACK

NEXT

MENU

SEARCH

JP,54-086521,A

⑳ STANDARD ㉑ ZOOM-UP ROTATION

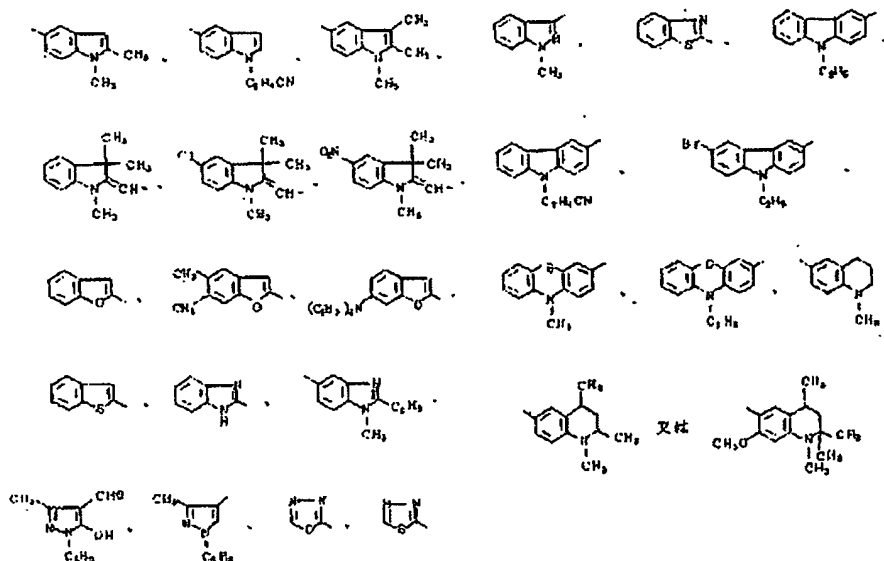
No Rotation

㉒ REVERSAL

DOCUMENT
DOCUMENT
@: unavailab

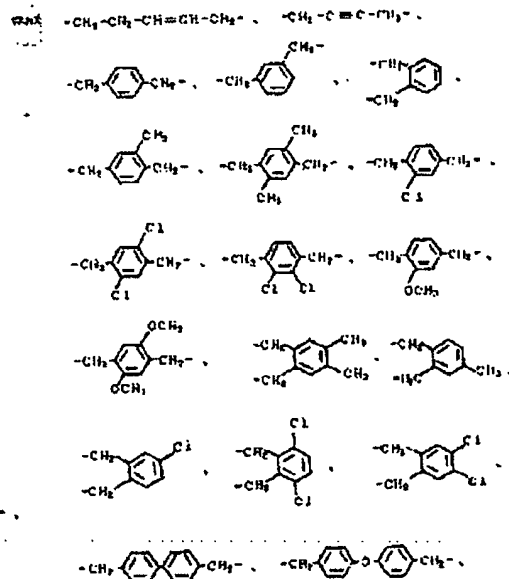
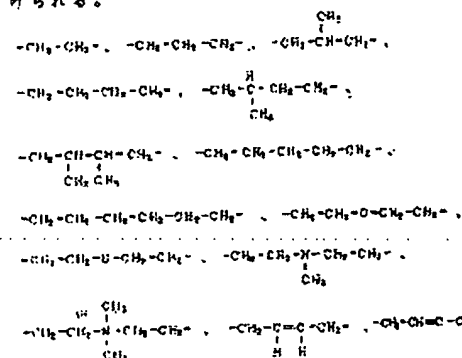
1. JP,54-086

特開昭54-86521(4)



又、分子 X としては、脂肪族基若しくは芳香族基及び異性原子を含有する残基が用いられ、例えば場合により酸素原子、若しくは硫黄原子により中断されたアルキレン基、場合により縮合されたフェニレン基、ナフチレン基もしくはナフチレン基又は場合により異性原子を含有する飽和のシクロアルキレン基があげられる。

X のために初々には例以下記のものがあげられる。



BACK

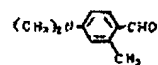
NEXT

MENU

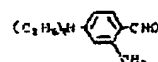
SEARCH

DOCUMENT
DOCUMENT
@: unavailable

1. JP,54-081



赤



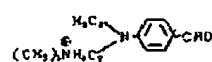
"



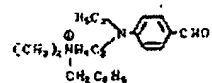
"



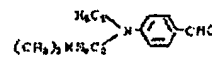
無色赤



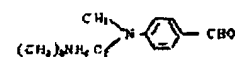
橙



"

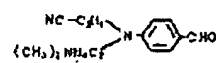


"

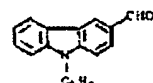


"

特開昭54- 8652 (7)

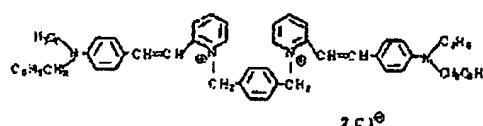


"

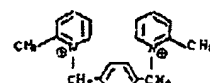


"

実施例 5

2 Cl[⊖]

式 式

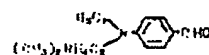
2 Cl[⊖]

の化合物 9 及び N-エタール-N-ベンジル
D-アミノペンタアルデヒド 12 部を、エタレ

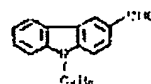
ングリコールモノメチルエーテル 2.1 部中でピ
ペリジン 0.5 部を加えて 2 時間加熱し、液状
染料を析出する。この液は紙を黄色に着色
する。使用した図版は、実施例 1 と同様化
してローレンツレンコラド及びオービコリン
から製造される。

次表に示すアルデヒドを用いて反応させ、そ
して縮合生成物を用いて紙を染色すると、表中
に示す色調が得られる。

アルデヒド	色調
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$	橙
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$	橙
$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$	橙
$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$	"



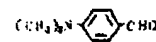
"



"



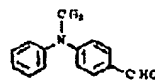
"



赤



"



無

BACK

NEXT

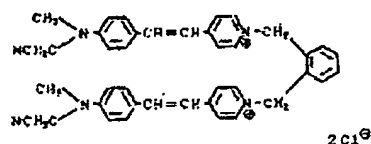
MENU

SEARCH

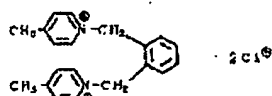
DOCUMENT
DOCUMENT
@: unavailable

1. JP,54-086

実施例 4



式



の四級塩 9 部及び N-メチル-N'-シアノメチル-p-アミノベンズアルデヒド 1.6 部をエタノールに溶解し、そしてピペリジン 0.5 部を添加したのち 2 時間煮沸する。アセトンで希釈し、炭素が通して乾燥したのち、融点 110~112℃ (分解) の染料 2.6 部が得られる。この染料は木質含有紙料及びさらし紙類にセルローズを染色に染色する。研水はわずかに着色しているにすぎない。

する。冷却したのち析出した沈殿を吸引ろ過し、メタノールで洗浄して乾燥すると、染料 2.0 部が得られる。この染料は紙を褐色に染色する。

無色塩は次のようにして製造される。α-ピコリン 3.7 部及び 1,4-ジブロムブタン 4.3 部をステレンダリコールモノメチルエーテル 10.0 部中で 5 時間煮沸加熱する。冷却したのちアセトンで希釈し、吸引ろ過すると、融点 25.4~25.6℃ の水溶性塩 6.4 部が得られる。

次に、他のアルデヒドを用いた場合に得られる染料の色調を示す。

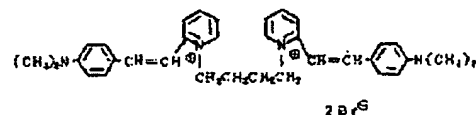
アルデヒド	色調
	橙
	黄
	黄

特開昭54-86521(公)

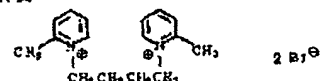
メチレン活性成分は、等モル量の α-ピコリン、α-ピコリド及び α-ピコリンをメチレンダリコール中で反応させることにより得られる。融点 24.5℃ (分解)、収率 70%。組成分析：計算値 19.6%、実測値 19%。

実施例 1 又は実施例 5 からのアルデヒドを用いると、同様の性質を有する染料が得られる。

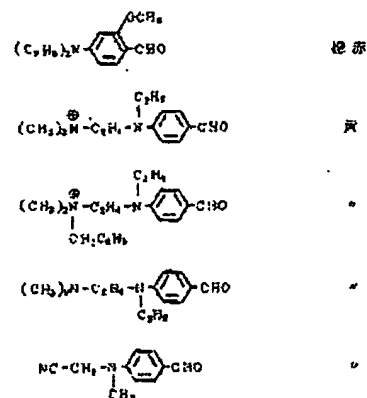
実施例 5



D-ジメチルアミノ-ベンズアルデヒド 1.5 部及び式



の四級塩 2.0 部を、エチルダリコール 5.0 部中でピペリジン 0.5 部の存在下に 1 時間煮沸加熱



下記の四級塩を用いる場合にも、同様の使用性質上の性質を有する染料が得られる。



及び

BACK

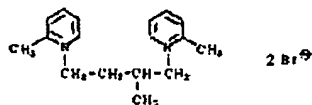
NEXT

MENU

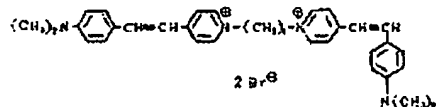
SEARCH

DOCUMENT
DOCUMENT
@: unavailable

1. JP.54-086



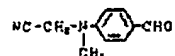
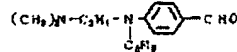
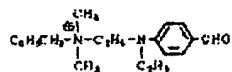
実施例 6



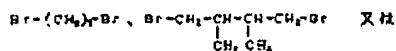
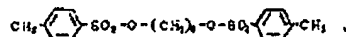
次式



のノナレン活性化合物 20 部及び p-ジノナレン
アミノベンズアルデヒド 15 部を、ピペリジン
を添加してエタレンジグリコール 50 部中で 5 分
間連続加熱する。冷却したものを引通過すると、
熔点 277~279℃ の染料 20 部が得られる。
この染料は、紙を良好な降水温で赤色色調に染
色させる。



p-ピコリンの四級化のためは下記の化合物
を用いる場合にも、同様の性質を有する染料が
得られる。

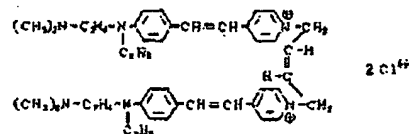


特開第 4-86521 号

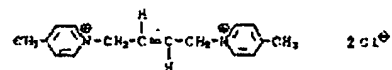
次表に示すアルデヒドを用いると、類似の染
料が得られる。

アルデヒド	色調
$(C_2H_5)_2N-C_6H_4-CHO$	赤
$H_3C-C_6H_4-CHO$	赤黄
$C_2H_5-CH_2-C_6H_4-CHO$	赤黄
CHO	黄
$C_2H_5-C_6H_4-CHO$	赤黄
$(H_3C)_2N-C_6H_4-CHO$	赤黄
$(CH_3)_2N-C_6H_4-CHO$	黄

実施例 7

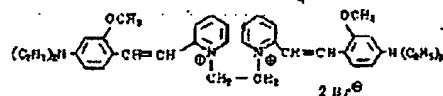


次式



の化合物 7.8 部及び N-エチル-N-β-ジ
チルアミノエチル-p-アミノベンズアルデ
ヒド 11 部を、エタノール 50 部中でピペリジン
1 部を添加して 5 時間連続加熱し、染料染料を
分別する。この染料は紙を赤色に染色する。

実施例 8



BACK

NEXT

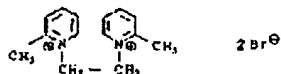
MENU

SEARCH

DOCUMENT
DOCUMENT
@: unavailable

1. JP,54-081

2-メトキシ-4-ジニルアミノベンズアルデヒド 2.4.7 部、次式



の四炭塩 1.2.7 部及びエチルグリコール 4.0 部を、ビペリジン 2 部の存在下に長時間加熱する。冷却し、そしてアセトンと共に厚液することにより染料を得ると、融点 295°C (分解) の染料 1.4 部が得られる。以上の染料は荷青赤色である。

次式に示すアルデヒドを用いると、類似の染料が得られる。

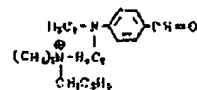
アルデヒド	色調
	赤
	荷青赤

吸引が通し、アルコールで洗淨して乾燥すると、染料 1.5 部が得られる。以上の色調は荷青赤色である。

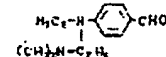
同様にして次式に示すアルデヒドも用いられる。

アルデヒド	色調
	荷青赤
	赤
	荷
	荷青赤
	荷

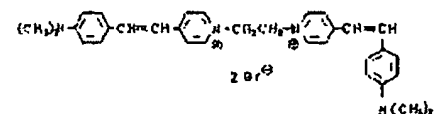
特開昭54- 86524(10)



結



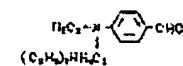
実例 2



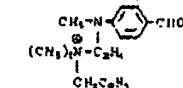
2-メトキシ-4-ジニルアミノベンズアルデヒド 1.5 部及び次式



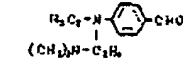
の化合物 1.2.7 部を、エチルグリコール 4.0 部中でビペリジン 2 部と共に 1 時間加熱する。



4

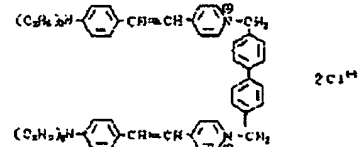


荷青赤

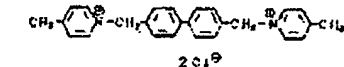


赤

実例 10

2 Cl⁻

次式

2 Cl⁻

BACK

NEXT

MENU

SEARCH

DOCUMENT
DOCUMENT
@: unavailable

1. JP,54-081

の図様 11 及び 12 のように、アルデヒド 9 部を、エノール 50 部中で、ピペリジン 1 部を添加したのち、時間逐次加熱する。アセトン 50 部中に投入し、吸引ろ過すると、融点 200~230℃ の結晶 1 部が得られる。この結晶は赤褐色の結晶であり、至極微細な結晶を形成し、両方の材料に定量的に反応する。

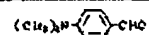
使用した図様は次のようにして製造される。4,4'-ビス(クロロメチル)ジフェニル 124 部及び 4,4'-ビス(クロロメチル)ジフェニル 9 部を、エタレンジオキサン 200 部中で 80~90℃ に加熱する。その温度は迅速に上昇するので、熱を除去せねばならぬ。突然反応の終了後、さらに 2 時間逐次加熱し、冷却し、そしてアセトン 500 部で希釈する。吸引ろ過してアセトン 50 部で洗浄すると、融点 200~230℃ の結晶 26 部が得られる。

同様にして、図様 11 及び 12 のように、アルデヒドと反応させると、結晶の材料が得られる。

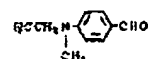
特開 86521 (A)

アルデヒド

色調



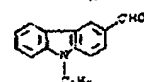
赤



黄緑



黄

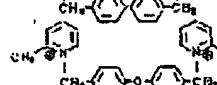


黄緑

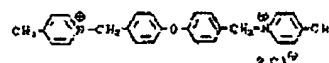
実施例 2 からのアルデヒドと下記の図様とから、同様に良好な反応材料が得られる。



2 C₁H₅



2 C₁H₅ 又は



2 C₁H₅

BACK

NEXT

MENU

SEARCH

DOCUMENT
DOCUMENT
@: unavailab

1. JP,54-086

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和53年特許願第150129号(特開昭54-86521号、昭和54年1月10日発行 公開特許公報54-866号掲載)については特許法第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 1(1)

Int. Cl. 1	識別記号	庁内整理番号
C09B 25/00		6585-4H

昭 61 1. 6 発行

手続補正書(自発)

昭和60年10月24日

特許庁長官 宇野 實 通 敬 啟

1. 事件の表示 特願昭53-150129号

2. 発明の名称 メタン酸誘 方式 (1)

3. 補正をする者 事件との関係 特許出願人

氏 名

(908) パエフ・ブクテングゼンヤフト

(名 称)

4. 代理人

住 所 東京都港区西ノ内1丁目4番2号 京橋ビル

氏 名 弁護士 (6404) 小林 正 雄

〒105 電話 (03) 556114

5. 補正命令の日付

昭和 59 年 10 月 24 日

6. 補正により追加する発明の項

7. 補正の対象 明細書

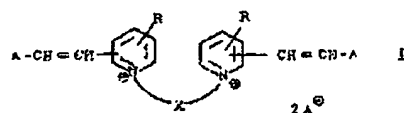
8. 補正の内容

明細書第1頁4行ないし第5頁9行の欄外に「特許庁」の
次の範囲の全文を別紙のとおり改める。 60.10.24

訂 正 書 (特願昭53-150129号)

「特許請求の範囲

1. 一般式

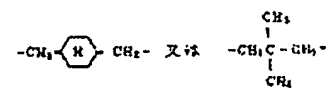
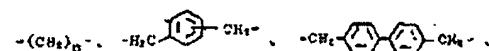


(式中Aは同一でも異なつてもよく、それぞれアリール基又はヘテロアリール基、A[⊕]はアエオン、Rは水素原子、メチル基又はエチル基、そしてXは橋状原子を意味し、その間メチン基はα位又はγ位に結合している)で表わされるメチレン架料。

2. 一般式

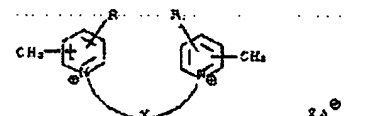


(式中A'は塩基原子、メトキシ基、エトキシ基、メチル基もしくはエチル基により置換されていてもよいN,N-ジ置換アミノフェニル基、インドリル基又はカルバゾイル基、そしてX'は次式



の炭素を意味し、ここにnは2~10の数を意味し、A[⊕]は前記の意味を有する)で表わされる特許請求の範囲第1項に記載の架料。

3. 一般式

- / -
(31)

BACK

NEXT

MENU

SEARCH

DOCUMENT
DOCUMENT
@: unavailable

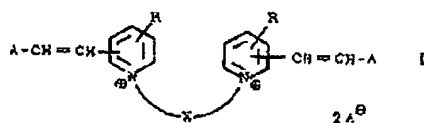
昭 61 1. 6 新

1. JP,54-086

で表わされる化合物を、一般式



(これらの式中の各記号は後記の意味を有する)
で表わされるアルデヒド又はその誘導体と縮合
させることを特徴とする、一般式



(式中 A は同一でも異なつてもよく、それぞれ
アリール基又はヘテロアリール基、 A^B はア
オン、R は水素原子、メチル基又はエチル基、
そして X は橋状原子を意味し、その隣メチル基
は α 位又は γ 位に結合している) で表わされる
メチン染料の製造。』

出願人 ベスフ・アグテエンゲルツヤフ

代理人 井野士 小 林 正 雄

-2-
<30>

BACK

NEXT

MENU

SEARCH